

(54) REVERSIBLE THERMAL RECORDING MATERIAL

(11) 4-366682 (A) (43) 18.12.1992 (19) JP

(21) Appl. No. 3-168698 (22) 13.6.1991

(71) MITSUBISHI PLASTICS IND LTD (72) HIROSHI AZUMA

(51) Int. Cl. B41M5/26

PURPOSE: To increase the Width of a temperature some to be made, transparent so that a stable transparent state can be obtained and at the same time, increase white turbidity when a thermal recording material becomes opaque so that a clear image is obtained, in the thermal recording material whose state changes reversibly from transparent to opaque due to temperature.

CONSTITUTION: A reversible thermal recording material consists of an organic low molecular chemical compounds dispersed in a polymer resin base material.

A) A higher than 15C higher ketone, B) a higher than 12C aliphatic saturated carboxylic acid and C) a higher than 16C higher fatty acid are used together as a low molecular chemical compound. Subsequently, the range of a temperature where a thermal recording material becomes transparent is 30°C or higher, a heating device can be controlled very easily when an image is printed and is deleted, and a stable transparent state is ensured, if a temperature variation is slight. Further, the white turbidity when the thermal recording material becomes opaque is high so that a clear image is obtained.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-366682

(43) 公開日 平成4年(1992)12月18日

(51) Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26		6956-2H	B 4 1 M 5/ 18	1 0 1 A
		6956-2H		1 0 1 C

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平3-168698

(22) 出願日 平成3年(1991)6月13日

(71) 出願人 000006172

三菱樹脂株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 東 博史

滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂

株式会社長浜工場内

(74) 代理人 弁理士 近藤 久美

(54) 【発明の名称】 可逆性感熱記録材料

(57) 【要約】

【目的】 温度により透明状態と不透明状態とに可逆的に変化する感熱記録材料において、透明化する温度域の温度幅を広くして安定した透明状態が得られるようにするとともに、不透明化時の白濁度を高くして鮮明な画像を得る。

【構成】 高分子樹脂母材中に有機低分子化合物を分散した可逆性感熱記録材料において、低分子化合物として、A) 炭素数15以上の高級ケトンと、B) 炭素数12以上の脂肪族飽和ジカルボン酸と、C) 炭素数16以上の高級脂肪酸を併用する。

【効果】 透明化する温度の幅が30℃以上あり、印字・消去時の加熱手段の温度制御が極めて容易であり、多少の温度変動があっても安定した透明状態が得られる。また不透明化時の白濁度が高いので、鮮明な画像が得られる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子樹脂母材中に有機低分子化合物を分散してなり、温度により透明状態と不透明状態とに可逆的に変化する可逆性感熱記録材料において、低分子化合物として、A) 炭素数15以上の高級ケトンの少なくとも1種、B) 炭素数12以上の脂肪族飽和ジカルボン酸の少なくとも1種、およびC) 炭素数16以上の高級脂肪酸の少なくとも1種を併用したことを特徴とする可逆性感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、可視画像を繰り返し表示、消去することができる感熱記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 可逆性感熱記録材料として、高分子樹脂母材中に有機低分子化合物を混合分散させたものが提案されている（特開昭55-154198）。この材料は、特定の温度域 T_1 から常温に冷却されると透明となり、 T_1 よりも高い温度域 T_2 から常温に冷却されると白濁する性質を有するので、それを利用して可視画像を可逆的に印字、消去することができる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながらこの材料は、透明化する温度域 T_1 の範囲が非常に狭いため、印字および消去のための温度制御が非常に困難であるという問題があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記問題点を解決するものであって、高分子樹脂母材中に分散させる有機低分子化合物として、A) 炭素数15以上の高級ケトンの少なくとも1種、B) 炭素数12以上の脂肪族飽和ジカルボン酸の少なくとも1種、およびC) 炭素数16以上の高級脂肪酸の少なくとも1種を併用したことを特徴とする。

【0005】 以下本発明を図面を参照して説明する。図1は本発明記録材料を使用したカードの一例の正面図、図2はそのZ-Z断面図である。本発明における高分子樹脂母材としては、透明で成膜性の良い樹脂であればよく、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体などの塩化ビニル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニリデン共重合体、ポリエステル、ポリアミド、ポリスチレン、ポリメチル（メタ）アクリレートまたはその共重合体などが好ましい。

【0006】 これら高分子樹脂母材中に分散させる有機低分子化合物としては、A) 炭素数15以上の高級ケトンの少なくとも1種、B) 炭素数12以上の脂肪族飽和ジカルボン酸の少なくとも1種、およびC) 炭素数16以上の高級脂肪酸の少なくとも1種を併用する。即ち、これらの記録材料の透明化現象は有機低分子化合物の融点付近で起こるため、A成分とB成分を併用してその共

2

融現象により透明化する温度域の幅を拡大し、さらにC成分を加えることにより不透明化（白濁）したときの白濁度を高めて、透明化温度域が広く、かつ画像のコントラストが高い記録材料を得るものである。

【0007】 A成分の炭素数15以上の高級ケトンとしては、8-ペンタデカノン、9-ヘプタデカノン、10-ノナデカノン、11-ヘンエイコサノン、12-トリコサノン、14-ヘプタコサノン、16-ヘントリアコンタノン、18-ペンタトリアコンタノン、22-トリテトラコンタノン、2-ペンタデカノン、2-ヘキサデカノン、2-ヘプタデカノン、2-オクタデカノン、2-ノナデカノンなどがある。またB成分の炭素数12以上の脂肪族飽和ジカルボン酸としては、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、ヘキサデカン二酸、オクタデカン二酸、ノナデカン二酸、エイコサン二酸、ヘンエイコサン二酸、ドコサン二酸、トリコサン二酸、テトラコサン二酸、ヘキサコサン二酸、トリアコンタン二酸、テトラトリアコンタン二酸などがある。またC成分の炭素数16以上の高級脂肪酸としては、パルミチン酸、ステアリン酸、ドコサン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、ヘプタデカン酸、ノナデカン酸、エイコサン酸、ヘンエイコサン酸、ヘプタコサン酸、2-ヘキサデセン酸、2-ヘプタデセン酸、エライジン酸、エルカ酸などがある。

【0008】 各成分の混合比率は、A成分に対するB、C両成分の合計量の比率A：（B+C）が98：2～30：70、B成分とC成分の比率B：Cが95：5～50：50の範囲とするのがよい。B成分の割合が少なすぎると温度域 T_1 の範囲拡大効果がなく、多すぎると記録材料層の成膜が困難になる。またC成分の割合が少なすぎると、不透明化時の白濁度を高める効果が得られない。C成分は、A、B及びC成分の合計量の3%以上含有させるのがよい。特に好ましい混合比率は、A：（B+C）が90：10～50：50、B：Cが90：10～70：30の範囲である。A、BおよびC成分の合計量は、樹脂母材100重量部に対し10～80重量部、好ましくは30～70重量部である。

【0009】 この記録材料を、サーマルヘッド、加熱スタンプ、加熱ロールなどの加熱手段により温度 T_1 で加熱すると透明化する。次にこの透明な記録材料を、サーマルヘッド、加熱印判などで T_2 よりも高い温度 T_3 に局部的に加熱してやれば、加熱された部分のみが不透明化（白濁）して、可視画像を表示することができる。画像を消去するには、再度温度域 T_1 に加熱すればよい。この透明化される温度域 T_1 の幅は、5℃未満ではサーマルヘッドなどの加熱手段の温度制御が困難なため安定した透明状態が得にくく、また60℃以上だと、印字する温度 T_3 が高くなり過ぎ、印字・消去の繰り返しによる記録材料の熱劣化が進み易くなるが、本発明によれば

例えば30～50℃程度の温度幅が容易に得られる。またC成分を併用することにより、A、B両成分のみの場合よりも不透明化時の白濁度が高くなり、コントラストのよい画像が得られる。

【0010】図1および図2は、本発明記録材料の一つの使用例であるカードを示すものであって、ポリエチレンテレフタレート（PET）などの合成樹脂基材シート1の表面に、反射層2、記録材料層3、保護層4、可視記録表示窓6を形成するための印刷層5を積層してある。また裏面には磁気記録層7、保護層8を設けてある。反射層2は、記録材料層3に形成される画像を見易くするためのものであり、アルミニウム、スズなどの蒸着層や箔、あるいは金属粉を混ぜた塗料層などが好ましい。保護層4は、記録材料層3の熱劣化を防止するものであり、PET、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルフォン、ポリフェニレンサルファイド、ポリアリレート、ポリエーテルサルフォン、ポリカーボネート、ポリエチレンナフタレート、ポリイミド、アクリル樹脂などの耐熱性の高い透明樹脂のフィルムあるいは塗膜を用いることができる。

【0011】このカードは例えば、入場、買物、レンタルなどのプリペイドカードとして使用することができ、使用の都度、使用金額および残額を磁気記録とともに記録材料層3に可視的に表示することにより、常に正確な残額を知ることができる。

表 1

No.	1	2	3	4	5
A成分量	40	35	30	35	35
B成分量	10	15	20	15	0
C成分量	2	2	3	0	0
透明化温度T ₁ (℃)	66～102	66～106	66～109	66～106	68
温度幅 (℃)	37	41	44	41	1
反射濃度 最大 最小	1.3 0.25	1.3 0.25	1.3 0.25	1.3 0.50	1.3 0.45

【0014】本発明記録材料を用いたNo. 1～3は、透明化温度T₁の温度幅が広く、加熱温度が多少変動しても安定した透明状態が得られることが分かる。また透明時と不透明時の反射濃度の差が大きく、コントラストの高い鮮明な画像が得られることが分かる。これに対し、C成分を含まないNo. 4では透明化温度T₁の温度幅は十分広いが反射濃度差が小さく、A成分のみを含むNo. 5では、透明化温度が68℃の一点のみで極めて透明状態が得にくいことが分かる。またNo. 1～3のカードの記録材料層を85℃に加熱した後常温まで冷却して透明化し、サーマルヘッドで印字エネルギー1.3ジュール/cm²にて文字を印字した。そしてこれらを透明化温度域内の温度に加熱すると、文字の消去

* 【0012】

【実施例】予め裏面に磁気記録層を10μmの厚さに形成した厚さ188μmのPETシートの表面に反射層としてアルミニウムを蒸着した。その上に、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体（日信化学社製MRP-TS）100重量部に対し、有機低分子化合物のA成分として1,2-トリコサノン、B成分として1,12-テトラデカン二酸、C成分としてドコサン酸を表1に示す量（重量部）添加した記録材料をテトラヒドロフランに溶解して塗布し、乾燥して厚さ10μmの記録材料層を形成した。その上に、保護層として厚さ2μmのPETフィルムを貼り付け、さらに可視記録表示窓を形成するための印刷をし、一方裏面の磁気記録層の上に保護層を設け、カード形状に打ち抜いた。そして、得られた各カードを50℃から120℃まで1℃間隔で加熱し、各温度での記録材料の反射濃度をマクベス反射濃度計RD-914で測定した。測定値が0.5以下を不透明状態とし、また1.0以上を透明状態として透明化温度域T₁およびその温度幅を求めた。併せて、透明化時の最大反射濃度と不透明化時の最小反射濃度を求めた。これらの結果を表1に示す。表1において、No. 1～3は本発明の実施例、No. 4～5は比較例である。

【0013】

【表1】

が行われ、これを1000回繰り返しても同じ視認性が得られた。

【0015】

【発明の効果】本発明記録材料は、透明化温度域が広く、従って加熱温度が変動しても安定した透明状態が得られ、しかも不透明化時の白濁度が大きく画像のコントラストが高い記録材料であって、例えばペイドカードなどに繰り返し印字・消去できる可視画像を表示するのに適している。

【0016】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明記録材料を使用したカードの一例を示す正面図である。

(4)

特開平4-366682

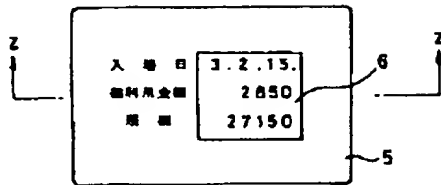
5

【図2】図1のZ-Z断面図である。

【符号の説明】

1 カード基材

【図1】



6

2 反射層

3 記録材料層

4 保護層

【図2】

